

⑨ 日本国特許庁 (JP)

⑪ 特許出願公開

⑫ 公開特許公報 (A)

昭58—102762

⑤ Int. Cl.³
B 32 B 27/30
27/28
27/32

識別記号
1 0 1
1 0 3

庁内整理番号
6921—4F
6921—4F
6921—4F
6921—4F

⑬ 公開 昭和58年(1983)6月18日

発明の数 2
審査請求 未請求

(全 21 頁)

⑭ 低温熱収縮性多層バリヤーフィルム及びその製造方法

川崎市川崎区夜光1丁目3番1号旭ダウ株式会社内

⑯ 特 願 昭56—200861
⑰ 出 願 昭56(1981)12月15日
⑱ 発 明 者 吉村功

⑲ 出 願 人 旭ダウ株式会社
東京都千代田区有楽町1丁目1番2号
⑳ 代 理 人 弁理士 豊田善雄

明 細 書

1. 発明の名称

低温熱収縮性多層バリヤーフィルム及びその製造方法

2. 特許請求の範囲

- (1) (A) がビニル・エステル単量体、脂肪族不飽和モノカルボン酸、該モノカルボン酸アルキル・エステルより選ばれる単量体とエチレンとの共重合体、又はリニアール・低密度ポリエチレンから選ばれる少なくとも1種の重合体、
- (B) がエチレン-α-オレフィン共重合体よりなる密度 0.91 g/cm^3 以下の軟質エラストマー、
- (C) が結晶性ポリプロピレン、結晶性ポリブテン-1 のいずれか又はこれらの混合重合体であり、上記の (A) と (B) と (C) とよりなる混合組成 (A B C) 層の少なくとも1層を、全層の厚みの中で35～5%の厚み構成をなす所の、

DSC法を用いて測定した結晶融解ピークが140～155℃の範囲にある塩化ビニリデン系共重合体 (PVD) よりなるバリヤー層に隣接して配し、且つ表層に該(A)より選ばれたリニアール・低密度ポリエチレン (LLDPE) を主体とした重合体よりなる樹脂 (S) 層を少なくとも1層その合計厚みで2～25μ、全層厚みの比率5～40%で配した4層以上のフィルムであつて且つ熱収縮率が70, 80℃において各々少なくとも15, 25%であり、且つ収縮応力の最大値が少なくとも100 g/cm^2 の値を有する事を特徴とする耐油性低温熱収縮性多層バリヤーフィルム。

- (2) 重合体(A)がビニルエステル基含量: 2～12モル%、メルトインデックス: 0.2～6であるエチレン-酢酸ビニル・エステル共重合体である特許請求の範囲第(1)項記載の多層バリヤーフィルム。
- (3) 重合体(A)がアクリル酸、アクリル酸エステル、メタアクリル酸及びメタアクリル酸エス

テルよりなる群から選ばれた少なくとも一種の単量体とエチレンとの共重合体であり該単量体の含量が2～12モル%よりなる重合体である特許請求の範囲第(1)項記載の多層バリアーフィルム。

- (4) 重合体(A)がリニアール・低密度ポリエチレンよりなり、メルトインデックス0.2～10、密度: 0.910～0.935 g/cm³である特許請求の範囲第(1)項記載の多層バリアーフィルム。
- (5) 重合体(A)が、リニヤール・低密度ポリエチレンであり、エチレンにα-オレフィンとしてプロピレン、ブテン、ペンテン、ヘキセン、ヘプテン、オクテン、4メチル-1-ペンテン等の炭素数C₃～C₁₂のα-オレフィン類から選ばれる少なくとも1種のオレフィンを7モル%以下共重合したものである特許請求の範囲第(1)又は(4)項記載の多層バリアーフィルム。
- (6) 重合体(B)が、エチレン93モル%以下、40

/(A+B+C)≥0.10である特許請求の範囲第(1)又は(9)項記載の多層バリアーフィルム

- (10) 混合組成(A B C)層がバリアー(P V D)層の両側に隣接し、更にその両側に表層として(A)から選ばれるリニアール・低密度ポリエチレン(LLDPE)を主体とする樹脂(S)層を配した少なくとも5層の特許請求の範囲第(1)項記載の多層バリアーフィルム。
- (12) 高温耐油強度が95℃で少なくとも100 g/15 cm²巾である特許請求の範囲第(1)項記載の多層バリアーフィルム。
- (13) (A)がビニルエステル単量体、脂肪族不飽和モノカルボン酸、該モノカルボン酸アルキル・エステルより選ばれる単量体とエチレンとの共重合体、又はリニアール・低密度ポリエチレンから選ばれる少なくとも1種の重合体、
- (B)がエチレン-αオレフィン共重合体よりなる密度0.91 g/cm³以下の軟質エラス

モル%以上で、α-オレフィンがプロピレン、ブテン-1、4メチル-1-ペンテン等より選ばれた共重合体である特許請求の範囲第(1)項記載の多層バリアーフィルム。

- (7) 重合体(B)がエチレンとα-オレフィンの他に少量のポリエン類をランダム共重合したもののよりなるVicat軟化点80℃以下の軟質共重合体である特許請求の範囲第(1)又は(6)項記載の多層バリアーフィルム。
- (8) 重合体(C)がVicat軟化点100℃以上の硬質重合体である特許請求の範囲第(1)項記載の多層バリアーフィルム。
- (9) 混合組成層をなす特定混合成分が重量比で0.90≥A/(A+B+C)≥0.20、0.50≥B/(A+B+C)≥0.05、0.50≥C/(A+B+C)≥0.05である特許請求の範囲第(1)項記載の多層バリアーフィルム。
- (11) 混合組成層をなす特定混合成分が重量比で0.80≥A/(A+B+C)≥0.25、0.40≥B/(A+B+C)≥0.10、0.45≥C

(C)が結晶性ポリプロピレン、結晶性ポリブテン-1のいずれか又はこれらの混合重合体、

であり、上記の(A)と(B)と(C)とよりなる混合組成物(A B C)、DSC法を用いて測定した結晶融解ピークが140～155℃の範囲にある塩化ビニリデン系共重合体(P V D)、及び該(A)より選ばれたリニアール・低密度ポリエチレン(LLDPE)を主体とした重合体よりなる樹脂(S)を各々溶融混練し、(A B C)層の少なくとも1層を(P V D)層に隣接して配し、且つ表層に(S)層を少なくとも1層配した4層以上のチューブ状原反を多層ダイより押出し、液状冷媒により急冷固化し製造し、これをそのまま又は100℃以下に加熱し、且つ延伸温度30～90℃の温度範囲で面積延伸比4倍以上30倍以下で冷間延伸し、P V D層が全層の厚みの中で35～5%の厚み構成をなし、(S)層が厚み2～25

μ、全層厚み中で5〜40%の厚み構成を有する延伸フィルムを得ることを特徴とする低温熱収縮性多層バリアーフィルムの製造方法。

04 延伸温度が35〜80℃の温度範囲である特許請求の範囲第03項記載の多層バリアーフィルムの製造方法。

05 延伸温度が35〜70℃で各層を構成する主体となる樹脂の結晶融点以下で延伸を行なう特許請求の範囲第03又は04項記載の多層バリアーフィルムの製造方法。

06 延伸温度が35〜70℃で各層を構成する主体となる樹脂のVicat軟化点以下で全層を冷間延伸し、全層に冷間延伸配向を附与する特許請求の範囲第03、04、05項のいずれか1項に記載の多層バリアーフィルムの製造方法。

07 延伸が加熱部と延伸開始部を実質上隔離することを目的とした整流用接触ガイドを用い原反及び／又は延伸中のフィルム表面に同伴する流体及びその境膜を周方向に不連続的に接触除去しながら実質上独立した温調気室を

作り、伸長延伸し最大径となると同時にデフレーターでデフレートすることにより行なわれる特許請求の範囲第03項記載の多層バリアーフィルムの製造方法。

3. 発明の詳細な説明

本発明は塩化ビニリデン系共重合体を芯層にした4層以上の低温熱収縮性多層バリアーフィルムに關する。更に詳しくは低温熱収縮特性（収縮率、収縮応力）、低温タフネス、高シール部強度（シール部の耐油性、向耐熱性、低温時の耐衝撃性）、ガスバリアー性、加熱収縮後の透明性等の光学特性、耐層間剝離性、クリップ時の気密性、等の諸特性に特に優れた新規な熱収縮性フィルムに關するものであり、その用途も限定されるものではなく、収縮包装の他にスキnpack包装、非収縮包装、軟質深絞り包装その他に使用され得るものである。

以後その用途の1例として、収縮包装を例にとつて詳しく説明をする。

従来、内容物をタイトに収縮包装するための熱

収縮性フィルムの存在は古くから知られている。又これ等フィルムにそのフィルムを構成する単一の樹脂では発揮出来ない特性を要求する時に、異種の樹脂を組合せて積層フィルムにし各々の樹脂の持つ特性を合成した形で発揮させようとする研究も多い。

しかしながら市場の要求を満たすためのフィルム特性はあまりにも多岐に涉り且つ要求特性が高められて来ているのに対し、積層状態で発揮出来る各樹脂の特性には、おのずと限度があり、且つ積層出来る樹脂そのものの選択にも様々な制約が生じ、一方が改良されても又他の一方の特性が低下するといった事が起き、どこかで妥協せざるを得なく結局として、市場要求と既存フィルム特性との間のギャップは広がるばかりであり、これ等の要求を満たすフィルムの出現が待たれている現状である。

例えば生肉、加工肉、チーズ等その他の脂肪性食品、又は酸素を遮断して包装する事により寿命の伸びる製品等の特に真空収縮包装分野では、現

在特に製品の包装仕上りを良くするためと熱をきらう製品を包装するために低温収縮性とガスバリアー性が要求されている。これ等の内容物は一般に形状が不均一であつたり、骨や包装容器等の突起物があつたりする場合が多いので、これ等を含めてタイトな包装体を得ようとする、被包装物に接触している部分の低温収縮性はもとより接触していない部分をも充分低温で、大きな収縮率及び応力でもつて包装する必要がある。しかしこの収縮特性の発現が高温側に寄つていたり、収縮率の温度依存性が大きい、つまりある温度で急激に収縮するとき収縮特性を有したフィルムの場合には、内容物が変色、変質したり、温度差で生ずる収縮ムラの現象が発生し、そのまま、シワ、タルミなどとなつて包装物の表面が見にくくなる、又輸送時にそこが破れる等の欠陥となる事が多い。

そこで収縮性フィルムにはフィルム保存温度下では寸法安定性を有しているが収縮包装時には収縮特性の発現がより低温側に寄つていて、且つ温度依存性が小さい事が要求される。一方フィルム

に要求されるガスバリアー性は、内容物の長期の保存性を高める上の必要特性で、これを欠いては特に脂肪性食品類の収縮包装は考えられない。

しかし上記二つの特性が満たされたフィルムであつても不透明であつたり、光沢がなかつたり、加熱収縮後不透明(白化)になつたり又シール部の強度が低下、層間がハクリしてしまつては何にもならない。一方積層フィルム供給側からは上記特性をすべて兼備させたフィルムの品質設計は技術的には相当困難なためその特性のいくつかを犠牲にしているのが現状である。又一方塩化ビニリデン系共重合体(以後PVDとする)単体よりなるフィルムは収縮性、ガスバリアー性、耐油性及び結露性等の性能のバランスが良く今まで広く普及していた。

しかし通常のPVD単体よりなるフィルムは充分な収縮性を与えるにはまだ不足であり、更に充分な耐寒性、柔軟性、熱によるヒートシール性等に不足し、又更にはフィルムの製造時の押出安定性、良好な延伸性を与えるために特に多量の可塑

剤や安定剤の添加をしなければならず、この量は通常6~10wt%である。

これらのものは衛生上好ましくなくなつたり、フィルムの性質が劣化したり、又耐寒性が不足したり、又特に酸系のバリアー特性が低下するためバリアー樹脂の厚みを上げなければならなかつたりする等の問題点があつた。又、これらの問題点を少しでも解決するために重量で7~10wt%の可塑剤を配したPVD系共重合体の両側に該PVD系共重合体樹脂との接着性に優れた酢酸ビニル含量の高いエチレン-酢酸ビニル共重合体(以後EVAとする)、例えば酢酸ビニル含量が28, 18wt%のものを共押出して3層となし延伸後にPVD系共重合体よりなる層から多量の可塑剤を移行させてバリアー特性を良くする方法等があるが、これらではバリアー特性が経時的に不安定であると同時に、耐熱・耐油性とも不足する。又フィルムへのベトつき、弾性率が不足する傾向等の問題がある。又これらのEVAの片側(袋とした場合の内側でシールされる側)を加工安定性を向上させる

ために電子線で照射架橋して製造して得たフィルム(特開昭47-34565号等)がある。これらは製造方法が高価で煩雑であり、又架橋する事により、耐油性が改良されるよりもむしろシール部がシールされにくくなり、その部分の高温耐性・高温耐油性に劣ってくる等の欠点がある。

又前記の問題点を1部改良した方法としては、PVD系共重合体層の片側にEVA層、又は低密度ポリエチレン、他方に20~50 μ のアイオノマー樹脂の単体を0.2~3 μ の薄層の高VACのEVA層を介して、又はアイオノマー樹脂をEVAと混合した層を直接にビニリデン層に配し、各層の樹脂特性からくる微調整された狭い温度条件例えば84~93℃の加熱温度でPVD系共重合体層を非晶状態に保つたまま、延伸配向した後に結晶化せしめる方法については特開昭52-47079号、同52-148577号、同53-82888号、同56-89945号等が知られている。上記の方法では前述の方法よりも製造方法が容易になるがまだ条件のシビアな範囲で延伸を

行なわなければならない、又使用前後の光学特性が前述の方法より低下する傾向にある。又、フィルム切断面よりの油の浸入によりフィルム層間が剝離する問題点を有する。

上記いずれもそれぞれ特徴があり優れたものであるが低温収縮性にまだ不足であり、又耐熱性においても不足であり、又加熱し高度に収縮させるとフィルムが不透明(白化)するという現象が見られる。又低温時のタフネス性にまだ不足な点がある。

本発明者等はこのような現象を克服するため、種々の樹脂及び積層構成、及び延伸方法について長期に渉り研究した結果、ようやく本発明を完成させたものである。

すなわち本発明は下記よりなる、

- (A) ビニル・エステル単体、脂肪族不飽和モノカルボン酸、該モノカルボン酸アルキル・エステルより選ばれる単体とエチレンとの共重合体、又はリニア-低密度ポリエチレンから選ばれる少なくとも1種の重合体、

(B) エチレン- α -オレフィン共重合体よりなる密度: $0.919/\text{cm}^3$ 以下の軟質エラストマー、

(C) 結晶性ポリプロピレン、結晶性ポリブテン-1より選ばれる少なくとも1種の重合体

の(A)と(B)と(C)とよりなる混合組成(ABC)層を少なくとも1層、特定のPVDのバリアー層に隣接し、且つ表層に該(A)より選ばれたリニア-低密度ポリエチレン(LLDPE)を主体とした重合体よりなる樹脂(S)層を少なくとも1層その合計厚みで2~25 μ 全層厚みの比率5~40%で配した4層以上のフィルムである。その製法は各層とも充分低温でつまり主体となる上記混合組成の主成分及び副成分となる樹脂の結晶融点以下、更に好ましくは混合組成のVicat軟化点(以後VSPと云う)以下で各層とも高圧に低温延伸するものである。

ここに該混合組成(ABC)層の中の組成(A)は硬質、軟質の中間程度の比較的、低結晶性の重合体であり、ビニルエステル単量体、脂肪族不飽和モノカルボン酸、該モノカルボン酸・アルキルエ

ステル誘導体から選ばれる単量体とエチレンとの共重合体群から選ばれ、これらには好ましくはエチレン-酢酸ビニル共重合体(EVA)、エチレン-アクリル酸エチル共重合体(E EA)、エチレン-メタアクリル酸メチルエステル共重合体(E MMA)、エチレン-アクリル酸共重合体(E A A)、エチレン-メタアクリル酸共重合体(E M A)、又はこれらの少なくとも1部がケン化されたカルボキシ基を有する重合体の少なくとも1部分がアイオノマー化された重合体(アイオノマー樹脂)よりなり、これら共重合体のエチレン以外の単量体の量は好ましくは2~12モル%で、より好ましくは3~10モル%である。この量が2モル%以上の場合にはシール性、柔軟性、透明性、各強度特性等に優れてくる。又、12モル%以上では押出し加工性、他成分との混合性等に劣つて来たり、フィルムに加工して外層となつた場合、面同志がブロッキングして取扱いに問題を有する傾向となる場合がある。又これらの原料としてそのまま用いる場合の樹脂のメルトインデックスは通

常0.2~1.0で好ましくは0.3~5である。0.2以下では原料の混合性、押出し性に問題を有し、それ以上では基材としての強度が不足する場合があり、例えば、延伸時バブルが破れやすくなる等好ましくない。以上のうち混合組成層として用いるのに最も好ましいのはEVAでありその酢酸ビニル基含量は好ましくは3~8モル%、更に好ましくは3~7モル%である。又リニア-低密度ポリエチレン(LLDPE)とは、中、低圧、又は場合によつては高圧法でも得られた線状低密度ポリエチレンのことで、特に α -オレフィンとしてプロピレン、ブテン、ペンテン、ヘキセン、ヘプテン、オクテン、4-メチル-1-ペンテン等の炭素数 $C_3 \sim C_{12}$ の α -オレフィン類から選ばれる少なくとも1種のオレフィンを7モル%以下、好ましくは1~5モル%程度共重合したものであつて、好ましくはメルトインデックス0.2~1.0、密度 $0.910 \sim 0.935/\text{cm}^3$ のものである。又DSC法(10 $^{\circ}\text{C}/\text{分}$ のスキャン・スピードで測定)での結晶融解温度(mp)は110 $^{\circ}\text{C}$ 以上125 $^{\circ}\text{C}$

までのものを言い、通常の高圧法による分岐した低密度ポリエチレンの密度 $0.915 \sim 0.927/\text{cm}^3$ のもので結晶融解温度が100~108 $^{\circ}\text{C}$ のものと区別されるものである。

次にエチレンと α -オレフィン共重合体よりなる熱可塑性エラストマー(B)とはエチレンと炭素数が3~12の α -オレフィンから選ばれる1種又はそれ以上の α -オレフィンとの軟質の共重合体のことを言い、又場合によつては更に少量の、ポリエチレン構造を有する炭化水素例えばジシクロペンタジエン、1,4-ヘキサジエン、エチリデン・ノルボルネン等を更に共重合させても良い。 α -オレフィンとしてはプロピレン、ブテン-1、ヘキセン-1、ヘプテン-1、4-メチル-1-ペンテン、オクテン-1などであり、好ましくはプロピレン、ブテン-1である。共重合体のエチレンの含量は20~95モル%、好ましくは40~93モル%、より好ましくは65~90モル%の範囲である。更に好ましくは75~95モル%である。

これら共重合体の性質は密度 $0.919/\text{cm}^3$ 以下

で、好ましくは Vicat 軟化点〔ASTMD/1525 (荷重1kgの値)〕が80℃以下、より好ましくは70℃以下であり、一般にゴム状の領域で実質的に非晶質のものから延伸にさしつかえなければ結晶化度(X線法)30%程度以下の低度の部分結晶性のものも含むものとする。本発明で用いられるエチレンと α -オレフィンの共重合体は赤外分光分析でも定性分析できる。好ましいのは、エチレンとプロピレン又はブテン-1の特に好ましくは前者との共重合体で、又はこれらに少量のジエン構造を有する化合物を共重合体として含む場合で、例えばバナジウム化合物と有機アルミニウム化合物系の触媒で重合したランダム共重合体でメルトインデックスが0.1~1.0、好ましくは、0.2~0.6の熱可塑性エラストマーが例示される。これらは一般の非加硫ゴムのようにその形状がブロック状でなくしかもコールド・フローを起さない、ペレット状で供給され、例えば単体でもフィルム状に押出し加工出来得る程度の充分な熱可塑性を有するものが好ましい。

%以上の結晶性で他のモノマーとの共重合体をも含む高分子量のものとし、液状及びワックス状の低分子量のものとは異なり、上記と同様な理由でメルトインデックス0.2~1.0のものが好ましい。又上記の内、IPPを主として用いる事が好ましい。又IPPとPB-1との混合物も好ましく用いられる。又上記の他に適度の相溶、分散性があり本発明の目的にあう硬質のポリマーがあればこれも使い得る。

本発明のフィルムの特定制成組成(A B C)よりなる層は強力な冷間延伸力を発揮するに最も重要な層であり上記の各成分よりなり、その組合せ及び混合量は重量比で、好ましくは、 $0.90 \geq A / (A + B + C) \geq 0.20$ 、 $0.50 \geq B / (A + B + C) \geq 0.05$ 、 $0.50 \geq C / (A + B + C) \geq 0.05$ である。又より好ましくは $0.80 \geq A / (A + B + C) \geq 0.30$ 、 $0.40 \geq B / (A + B + C) \geq 0.10$ 、 $0.45 \geq C / (A + B + C) \geq 0.10$ である。

ここで軟質成分(B)の混合量が少ない場合は、混

次に重合体(C)は比較的硬質で比較的結晶化度の高い成分よりなる、結晶性ポリプロピレン、高分子量結晶性ポリブテン-1(以後それぞれ、IPP、PB-1と略する)である、これらは好ましくは Vicat 軟化点100℃以上の比較的硬質の重合体よりなる。重合体(C)の一つであるIPPは通常市販されている様な、アイソタクトイシテイの高い結晶性ポリプロピレンを言い、プロピレンの単独重合体、又はプロピレンと7モル%以下のエチレン、ブテン-1等又はその他の α -オレフィンとの共重合体を含むものが好ましい。又はそれぞれ任意に混合してもよい。

メルトフローインデックスは0.1~3.0、好ましくは0.5~2.0であり、より好ましくは0.7~1.5である。メルトフローインデックスが上記以下では加工時における混合性及び光学特性等に問題を有する様になり、上記以上では多量に用いる場合押出安定性及びシール部の安定性に問題を有するようになる。

又、ポリブテン-1はブテン-1含量93モル

合物としての、相乗効果を発揮し難くなり、諸特性が低下する。例えば、フィルムの強度、光学特性、低温特性、柔軟性、シール性、延伸性等に劣ってしまう。又多すぎてもフィルムが軟質化しすぎ、プロッキングしたり、耐熱性、シール特性、光学特性が低下する傾向にある。

成分(C)は混合組成の引張、衝撃強度、耐熱性、押出成型性、弾性率、ヒートシール範囲を他の成分と相乗的に改良し、特に耐熱性、耐油性、押出成型性、弾性率、ヒートシール範囲、使用時特に高収縮時における隣接するPVD層のシグザク白化現象を引き起すのを阻止する力の一部をになっている等における効果大きい。その効果は混合量が少ない場合は、例えばフィルムの加工性、ダイ内での流動特性による偏肉が悪くなる等であり、又、ヒートシール範囲、同耐熱性に不足する、又特に高温時における同部耐油性が不足となる。又逆に多すぎると低温収縮性、押出成型性、透明性、柔軟性、衝撃強度等に劣つて来る等のため好ましくは、上記の範囲である。ここで、成分(A)は、前

述の中、好ましくは特定のエチレン系共重合体よりなり、前述の3成分(A)、(B)、(C)の混合体の中で主体となる事が好ましい場合がある。

3成分の内成分(A)と成分(C)のみの混合は、通常混合性、相溶性があまり良くなく、前述の相乗効果も期待し難いが成分(B)を、加えると、それらの欠点を著しく改善するものである。

これらの理由は、成分(A)に含まれるエチレンとの共重合体に関係する構造からくる特性と他成分の微妙な相互作用、又、混合体の結晶構造、及び混合体の分散状態、処理による効果等、複雑な相乗作用によるものと思われる。

次に本発明の最大の特徴の1つにその表層に配する該(A)から選ばれる樹脂(S)は前述リニア-低密度ポリエチレン(LLDPE)を主体とするものである事が重要である。その好ましい範囲はメルトインデックス0.2~10、密度0.910~0.935g/cm³であつて、より好ましい範囲はメルトインデックス:0.2~8、密度:0.910~0.925g/cm³である。更により好ましくはメル

ましい。

主体をなすリニア-低密度ポリエチレンは上述の諸特性を大きく阻害しない程度に他の重合体を混合して用いてもかまわず、その限度は混合する他成分が50重量%以下の程度である。

上記の層構成を組み合わせると、相乗的に諸特性が改善され、例えばそれは収縮前後において(A、B、C)層のみでは光学特性が不足する場合、全体としての性質を損わないで、これを改良する事をその目的の1つとしている。他の目的の1つにそのフィルムでの又はシール部での耐熱性・耐油性(特に高温での)があり、その他に耐寒性強度シール性(シール範囲、シール強度)の改良等を相乗的に改良する事を特徴とするものである。

次に中芯層となるべき塩化ビニリデン系共重合体(PVD)は差動走査型熱量計(DSC法)を用いて測定した結晶融解温度(mpと略する)のピーク値が140~155℃の範囲にあるPVDを用いる事が重要であり、この範囲のPVDを用い且つ前述の隣接層及び表層を用いると各種の前述

トインデックスが0.2~6である。メルトインデックスの下限はフィルムへの押出性に限界がある為であり、上限は表層として利用した場合の前述主体層(A、B、C混合組成物よりなる)の冷間延伸性に不安定性をもたらし、又、フィルムとした場合の、シール部の高温耐油性の不足、フィルム強度の不足等をもたらす為である。又密度は下限は樹脂の製法上より、又上限は、上述のメルトインデックスの上限の場合と同じように延伸性の不安定性、及び冷間延伸されたフィルムの光学特性、特に収縮後の光学特性の悪化等がひどくなる(例えばHaze値、光沢度など)等の傾向になる。上記の範囲内においては上述の加工性、諸特性の悪化も又他層特にA、B、C層の諸特性を阻害する事もなく、かえつて他の層との相乗効果で、これらの諸ファクターが逆に著しく改善される事が明らかとなった。特に特性では諸強度特性、シール特性、高温耐油性特性に改善が著しい。又DSC法(昇温スピード10℃/分)で測定した結晶融解温度(mp)のピーク値が110~125℃のものが好

の特徴が相乗的に発揮されるものである。

一般にPVDは5~35wt%の他の共重合可能な単量体、例えば塩化ビニル、アクリロニトリル、アクリル酸アルキルエステル、その他の単量体が用いられるがこれに限定されるものではなく上述の範囲に入っていればよい。

又これらの共重合体は単体では熱分解しやすいため、必要に応じ少量の安定剤又は可塑剤類を公知の方法に従つて用いても良い。ここでPVDの延伸性又は押出性を改良するために多量の液状可塑剤(例えば7~12wt%)を使用する事は好ましくない。その理由は1つに、通常公知の方法では多量の可塑剤を用いないと、うまく延伸が出来難いが、本発明の方法では該PVD層以外の層とも特定の組成物の選定及びその組合わせに工夫がしてあるためそのようでもなくてもよいのである。本法では多量の該可塑剤を用いると延伸が不安定となり逆にパンクしやすくなる等の場合もある。理由の他の1つに、多量の該可塑剤を用いるとそれによりフィルムの酸素バリアー性能が大きく低

下してハイバリアーの性能を欠く事となる点が挙げられる。それを防ぐには該可塑剤を隣層に吸収しやすい層、例えばVAc 28 wt%の高酢酸ビニル基含量のEVA層をもつてきて長期のエージング中に吸収してバリアー性を少しでも良くしようとする試みなどが公知である。しかしその様な方法では品質が不安定であり、本発明のものとは異なる。

他の1つに可塑剤を多量に用いると層間が極度にハクリしやすくなる事であり、耐熱性等その他諸特性が低下する事である。

本発明においては上記の理由で通常当業者に公知で使用されている添加剤例えば安定剤としてエポキシ化大豆油、可塑剤としてアセチルトリブチルシトレート、ジオクチルアジベート等を極く少量3 wt%以下、好ましくは2 wt%以下使用する事が好ましい。それらの使用量が少量では上述の問題点もなく、又可塑剤が多量に移行しバリアー性に変化するような事も実質的には起らず、安定であり、特に、本発明の組成を用いる時は耐油性が

分解によるカーボン化の現象が低下して押出し、延伸時の加工安定性が良くなる傾向になる。この様な種類のPVDは通常特に無延伸では、フィルム状に急冷加工しても、安定化した後には、もろく破れてしまう様なもので、いままで好ましくないとされていた。もしこれを前述の従来例の特開のごとき本発明より高温度84~105℃程度で延伸した場合は劣つたものとなってしまうようなものであるが、本発明の冷間で充分延伸し、特定の他層との相乗効果を発現せしめる場合に適するタイプのものである。このようにすると実質的に低分子の移行性の可塑剤をフリーにした無可塑で加工し優れたフィルムを得ることもできるようになる。

各層の組合せは前述のABC層をPVD層の隣接した両側に配する事が必要でその層の数は特に限定はしないが、片側で表わすと少なくとも1層必要によつてはそれ以上である。

更に本発明では外側の少なくとも1表層にS層を配して上記層で不足の点を更に相乗的におぎな

あるためこの様な現象はなおさら見られにくい。又本発明の方法では充分低温で各層とも特にPVD層も両側にある強力な延伸力を有した特定の樹脂層(ABC層)で充分延伸されるためPVD層にも強い冷延伸が附与され、延伸中にPVDの結晶化が配向とともに進行し安定化するものと思われる。又該層PVD結晶化が充分進んだあと例えば1ヶ月後にも驚くべき事に延伸が成功しその場合には更に良い結果が得られる事もある。これらは本発明の他層との相乗効果であり、耐寒性、諸強度、低温収縮特性、収縮前後の光学特性の優れた性能としての影響を与えている。

又好ましくは、他の移行性のない高分子可塑剤としてEVA、オリゴマー類、ゴム状物等、混合しても著しく白濁しなく又相分離しないものを混合して用いてもよい。その場合はその添加量は好ましくは1~15重量%、より好ましくは2~10重量%である。

又更に用いるPVDは重合度の比較的低い流れの良いものをベースとしても良く、その場合は、

うものである。又、他表層に他の耐油性組成物を用いてもよい。

以上の組合せをフィルムの外側から順に内側へと略語で表わすと以下ようになる。

S/ABC/PVD/ABC, ABC/PVD/ABC/S, S/ABC/PVD/ABC/S, S/ABC/ABC/PVD/ABC, S/ABC/ABC/PVD/ABC, S/ABC/ABC/PVD/ABC/ABC/S, EVA/ABC/PVD/ABC/S, アイオノマー樹脂/ABC/PVD/ABC/S等である。

各層の厚み構成比は

PVD層は全体厚みの35~5%である事が好ましく、その範囲は4~35μである。その比率及び厚みの下限は優れたバリアー特性を維持するため又品質を保持するため必要なレベルであり、その酸素バリアー性能は50 cc/m² day atm (23℃)以下、好ましくは30 cc/m² day atm (23℃)である。但し同バリアー性のさほど必要としない用途又は逆にあまりバリアー性があると困る場合は

その限りではない。

上記厚み構成比の上限は低温収縮特性又は耐寒性、シール性、他諸特性、特に低温収縮特性を保持するために必要な限界でありそれを越えると悪化する。

又その厚みの上限は上記厚み構成比の上限が守られれば良いが実用的にあまりに厚い層は実的に必要としない。

表層をなすS層は合計で全体厚みの5～40%であり、その厚みの範囲は2～25 μ である事が好ましい。より好ましくは3～20 μ である。その下限は表層としての役をもたすために必要な厚みであり、上限はそれがあまりに厚いとABC層の機能が低下するからである。又表層として本発明の条件で延伸性が低い樹脂の場合はその比率は低い方が好ましい。主体をなすABCよりなる混合樹脂層は原則的にはPVD層を除いた65～95%の内の表層を除いた25～90%の厚み比率である。

又全体の厚みは通常、比較的大きな生肉、加工

くなり内容物がぼやけて見にくくなり商品価値を大巾に低下するのみならず、層間がハクリしてシール部の強度が低下する結果ともなる。上記のmp範囲内のPVD層を使用し特定のABC層を構成し且つ本発明の条件下で全層とも充分低温延伸した場合いずれも85℃で収縮させてもほとんどこの現象は見られなかった。但しその上限155℃を超えたPVDを使用するとABC層を配してもジグザグ白化が発生する様になる傾向が見られる。又耐寒性も悪くなる傾向にあった。又前述した様にPVD層に可塑剤を多量(6wt%以上)使用した場合にもこの傾向が見られた。

又mpが上記下限以下のPVD層は延伸安定性が低下するのとバリアー性の低下、耐熱性の低下等の傾向にある。

以上のように特定のPVD共重合体の特定の層とその両側の層との相乗効果により本発明のフィルムは今までにない優れた特性を発揮出来るようになるものである。

本発明のフィルムはその低温収縮性の特性を表

肉等を直接包装する場合の場合は30～100 μ 、好ましくは35～80 μ である。しかし特に薄肉でのバリアー包装材として使用する等の場合はその限りではなく、5～30 μ のフィルムとしても充分使用出来る事が判明した。その事は、特徴的な層構成による強度特性、無可塑に近いPVDを高配向する事により得られる高強度、高バリアー特性等の相乗効果によるものである。

上記各層の厚み構成(a)及び比率(b)となつた理由はまずPVD層のDSCのmpのピークが140～155℃の範囲に存在する場合について隣層に前記限定したABC層を配する事が必要でもし3 μ のEVA単体層(VAc:10.2モル%、MI:4)を両側に隣接し接着層とした場合に収縮後の光学特性に注目すると30%(タテ、ヨコの平均)の収縮率でもはや白化現象が発生する。このフィルムをスライスして断面の顕微鏡写真を観察するとPVD層のジグザグ状の屈曲(以後ジグザグ白化と言う)が見られ明らかに異常現象が発生している事が判明した。そのようなフィルムは白つば

わす最大の特徴の1つに加熱収縮率が70℃、80℃の各温度において少なくとも15、25%の値を有し、好ましくは20、30%、更に好ましくは、22、35%である。この測定法は所定の温水中に4秒間浸した時のタテ、ヨコ方向の収縮率の平均である。

この値は高い程、低温収縮性能の高い事を意味し且つ、両者の差が小さい程収縮時の温度依存性が少ない良い収縮包装が出来る事を意味する。この値は実用域(20～50%収縮する範囲)において10℃の温度差における、収縮率の差が最大になる値でもって表わし、つまり $[\Delta \text{収縮率}(\%) / \Delta 10(\text{℃})]$ の値でこれを収縮勾配($\Delta S / \Delta T$)として表わすと本発明のフィルムは1.5以下で好ましくは1.4以下、更に好ましくは1.3以下である。これに比較して後述の市販バリアー・シユリンクフィルム(a)、(b)はそれぞれ2.8、1.9であつた。

又収縮応力値はその温度に対するピーク値が50～80℃の比較的低温域にあり、その最大値

が少なくとも、 100 g/m^2 、好ましくは 125 g/m^2 、より好ましくは 140 g/m^2 であり、上記収縮率と相まって充分タイトで引きしまった包装物を提供する特徴を発揮する。

収縮温度が低くその応力値も高く低い温度にあると言う事は包装材料であるフィルムにその構成する主重合体の mp を越える過大な温度で処理する場合によるデメリット、つまりフィルムを劣化させる（溶融、脱配向するため）事なく包装出来、諸特性（強度、シール部強度、光学特性等）を低下させない等の大きなメリットを与える他に被包装物が生肉等の場合に煮えによる品質低下肉汁（ドリツブ）発生等による品質低下を防ぐ大きな効果がありそのメリットは大きい。

又両特性のバランスが良いためシワのない優れた被包装物が出来得る。

他の特徴の1つに、耐寒衝撃強度に優れている点があり ASTM D 1709-75 に準じて測定された5℃における落錘衝撃強度が 60μ 換算で $150 \text{ Kg} \cdot \text{cm}$ 以上、好ましくは $170 \text{ Kg} \cdot \text{cm}$ 以上の値を

る。

又本発明のフィルムの最大の特徴の1つに、低温収縮性を有すると同時に、高温耐熱・耐油性の優れている事をその大きな特徴とする事が出来る。その測定法はシールされたフィルム、つまり 60μ の厚みの 15 cm 巾の中央部を合掌状にシールした長さ 10 cm のサンプルを作りその中央のシール部の両面にラードを充分塗り所定の重りを下の方のサンプル片に下げて、所定の温度の水浴中にシール部を浸しそのシール部が高温の油（ラード）により侵かされて切れるまでの時間を記録し、60秒以上切れないで保つ荷重を温度との関係で把握する方法をとった。その方法によれば、本発明のフィルムは 95°C の温度でも $100 \text{ g} / 15 \text{ cm}$ 巾以上の値を有し、好ましくは $150 \text{ g} / 15 \text{ cm}$ 巾以上の値を有する事が判明し、市販品の (a), (b) のフィルムでは、この値が $3, 20 \text{ g} / 15 \text{ cm}$ 巾と耐油性にとほしいものであるのに対し特に優れていることがわかる。この事は油性の食品特にハムベーコン、ソーセージ等の油性の加工肉を真空包

有する。市販品 (a) (b) は $130 \text{ Kg} \cdot \text{cm}$ 、 $145 \text{ Kg} \cdot \text{cm}$ それぞれの値であつた後述の実例では $230 \text{ Kg} \cdot \text{cm}$ の値を有するものがある。この値において本発明のフィルムが優れるのは全層とも充分冷間延伸し高度の配向が附与されている事に起因するものである、又通常 PVD 層が最も耐寒性に劣りそこよりフィルムが破壊され伝播して破れる事が見い出されるが、全層の相乗効果による高配向のため本発明のフィルムは強いレベルにあるものと思われる。又、余りに同強度が高いので通常の方法では測定でき難く、次の方法を考えたものである。つまり同試験の時に有意差をはつきり出すために落錘にギザギザのエッジのあるミゾ部を有したフィルムノッチ効果を与えるミサイルを使用した場合でも、 -30°C において本発明のフィルム例えば実施例 Run No. 1 のフィルムが $67 \text{ Kg} \cdot \text{cm}$ であるのに比し、前述市販 (a), (b) は $25, 27 \text{ Kg} \cdot \text{cm}$ であり本フィルムが特別に強度の優れている事が判明している。

第2図を参照すればこの関係はより明らかとな

装し、次にシュリンクをして見ばえを良くする場合、又更に同時に殺菌を行なう場合等にシール部が破袋する事なく安全に、しかもタイトな収縮によりドリツブ（肉汁）の発生を防ぎながら包装出来る事を意味する重要なファクターであり、本発明のフィルムがこれらの諸特性に特に優れる事を示す証拠である。これは第3図を見れば本発明の有利性がより明らかとなる。

又本発明のフィルムの最大の特徴の1つに収縮前後における光学特性が優れている事を挙げる事が出来る。それは収縮初期の光学特性が優れているのみならず、収縮後特に高収縮率において優れている事である。つまり一般に収縮率に対する例えば Haze 値の変化率が少ない点である。この値は例えば 10% 収縮後の Haze 値で 15% 以下、好ましくは 10% 以下である。又更に重要な事は実用的に高収縮後の値であり、この部分は実際の包装時にエッジの部分、フリーの部分、クリツブ、シールの部分、シワの部分等に多く高収縮率の部分が当然発生する。

又包装フィルムのサイズに対し被包装物が小さい場合—実用的にはその場合が多い—これ等の場合に通常の市販のフィルムでは、前述白化現象が発生して著しく外観を損う欠点があった。市販(a), (b)で50%収縮時にHaze値で40%, 80%となる。又60%収縮時にはいずれも高限值である80~90%に達し全く白化してしまう。本発明のフィルムの値は50%収縮で表わし、好ましくは40%以下、より好ましくは35%以下である。

このように本発明は全層の相乗効果により今までにない優れた光学特性のレベルに達する事が出来たものである。

ここでその白化現象について解析を試みた結果PVD層以外の表面層が最初から荒れている、また収縮中に荒れる等の外にその主原因は、前述のPVD層のシグザグ状の屈曲(シグザグ白化現象)が発生しこれが表面に転写する、また層と層の界面で乱反射する、また界面がハクリしてしまう現象である事が明確化した。

その理由は、フィルムの収縮温度が高い方にシ

ョートした場合などの場合はこの限りでない。

又本発明のフィルムは引張強度が強く(ASTM D882-67により測定)通常 5 kg/mm^2 以上の破断強度を有し好ましくは 7 kg/mm^2 以上の強度を有している。

又本発明のフィルムはその1つの用途に袋状の形状にシールして、一般の使用法でもきびしい条件下、例えば油脂の付着した状態で真空包装されて高温下でシュリンクする等の苛酷な条件で利用される事が多い。そのため耐油性に優れている必要がある。

本発明のフィルムは、真空包装時に結束性(クリップによるシール性)に優れ結束時のピンホールによる真空もどりが少ない特徴があるが、これは前述の相乗効果の結果である。

次に本発明の重合体の組合せからなるフィルムを製造する方法の1例について詳細に説明するがこれに限定されないものとする。

本発明の方法は前述の重合体組成を必要によりそれぞれ別の押出機でもつて熱可塑性溶融し、通

フトしている程、収縮勾配が急な程、又隣接層を構成する重合体層の厚・薄にかかわらず、それ自体の軟化点が低く、mpも低い程、又単体の重合体程、又PVD層の(DSC)mpが高い程、PVD層の配向度が低い程(延伸度が低い、延伸温度が高い、レジンからくる要因等)、高温でPVD層と隣接層がハクリ的現象が発生しやすい程、その現象が発生しやすい事が判明した。それが発生すると上記光学特性以外にシール強度、耐油性強度、層間ハクリ現象、諸強度は大巾に低下するのは言うまでもない。

更に詳しく調べると、市販(a)は90℃で収縮率43%、市販(b)は85℃で収縮率40%以後急にシグザグ白化現象が発生する事が明確となつた。又それ以前でも所々発生している機子が顕微鏡観察の結果見られた。以上に比べ本発明のフィルムの例Run 1では以上のような現象は発生していなかった。又上記Haze値はいずれも60μ換算での値であり、これより厚くなった場合、又必要により着色したり、後加工し、エンボスしたり、ラミ

常多層ダイより押出して原反とするが、必要により他の方法でも良いが押出直後液体冷媒により20℃以下に急冷固化せしめた充分均一なチューブ状原反とするのが好ましい。

得られた該ABC層、PVD層、S層を含む少なくとも4層の原反を100℃以下、好ましくは90℃以下、より好ましくは85℃以下であり、更に好ましくはABC層、S層において主体となる結晶成分を溶融する事なく、急冷した性質を損う事のない温度に加熱し、且つ90℃以下、好ましくは35~80℃、より好ましくは35~70℃の温度で上記層の各組成の主体となる、もとの結晶成分の融点より低く、更に好ましくは主体となるもとの重合体か又は混合体のピカット軟化点以下で充分な内圧例えば100~3000mm水柱圧下でバブル状に膨脹させる事により所望のフィルムが初めて好調に得られるものである。この時の最適な面積延伸倍率はその時の各組成、層構成温度によつて異なるが一般に5~20倍、好ましくは7~15倍、であり、好ましい場合に行なわ

れる横方向の延伸倍率は、一般に2～6倍、好ましくは2～4倍である。この時パンクを防ぎ充分冷間で延伸出来る条件は、前記の範囲内の各組成及び層組合せである事が特に重要であると同時に充分均一な原反を作ることが重要である。

延伸の程度は送りニツプロールと引取りニツプロールのスピード比によるタテ方向の延伸比を決定すると、あとはバブル内に空気を封入しバブルの延伸終了点近く（ABC層の白化寸前）まで延伸し横方向の膨脹が止まる程度として最大径の部分ですぐにロール式デフレーターでデフレートするのが最も安定に延伸を実施するに良い方法である。又、原反バブルは内圧と後との関係上30mm径程度以上、好ましくは50mm径以上装置の許す限り大型サイズが好都合である。又、得られたフィルムの特長上、出来るだけバブルの安定性の許す限り延伸は充分冷間の方が好ましい訳だが実際には、安定性とのバランス（パンクしない様に）でその時の組成により延伸程度を決定すればよい。

又フィルムの全体厚みは熱の授受が少ない本製

法の特徴に更に多層の各層が高度に延伸される相乗効果により均一にしかも安定に全層が高度に延伸され前述の特性を有したフィルムとなる。

以上に比して、通常の触点以上に加熱した延伸法では、この様なことはなく、光学特性を良くしようとするには逆に延伸の温度をより上昇してゆかなければならず、ますます配向はかかりにくくなつてしまい強度も低くなる傾向にある場合が多い。

又、融点前後±5～10℃の温度でも同様なことが言え光学特性は更に好ましい結果とはならないばかりか加うるに混合組成では特に原反が丁度もらい温度条件になりパンクし高特性を付与でき難い事もある。特に多層で異種のレジンを組み合わせるときは、レジンそれぞれの延伸最適温度が異なり、全層の延伸が不可能な組合わせが多く、結局どれかの層の延伸による配向付与を犠牲にする場合が多い。

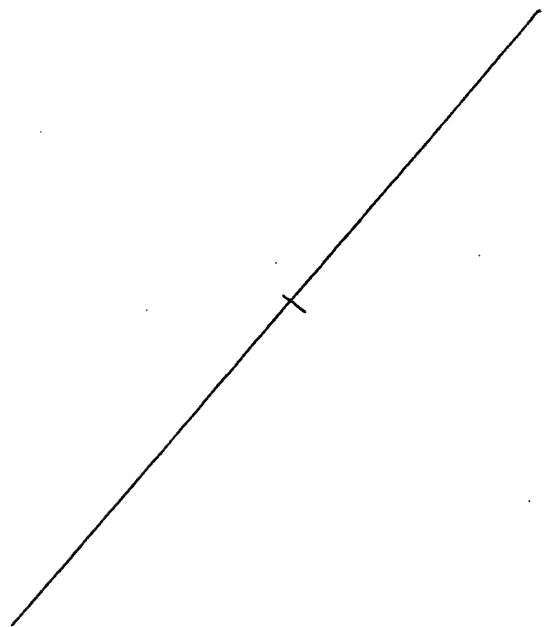
本発明の後述の実施例の如く極低温で、例えば47℃で本発明で言う延伸が全層にうまく達成さ

れる事は、今迄になく、特定の該共重合体層を含む例えば多層チューブを用いて、均一な急冷原反を用いる事、特定の延伸方法等の条件を満たす事等の相乗効果により、初めて達成されるものである。

なお、ここでいう加熱温度とは延伸前の原反での最高温度のことであり、又、本発明でいう延伸温度とは、延伸を開始する部分の温度のことであり、そこから当然延伸が終了する域までは冷却されてより温度が低下してゆく。延伸の終了域（バブルの最大径に達する領域）では充分冷却して少なくとも40℃以下、好ましくは30℃以下、より好ましくは25℃以下にするのがよい。よつてその延伸開始部と終了部との温度差は少なくとも5℃以上、好ましくは10℃以上、より好ましくは15℃以上とするのがよい。これらの温度は接触式温度計でバブル表面より測定した場合である。又、例えば実施例のRun No 8の場合延伸開始部の温度が54℃で、バブル最大径と原反との膨脹中の領域で原反から $\frac{1}{3}$ のところは50℃で、 $\frac{2}{3}$ の

ところは39℃、終了域で25℃であつた。以上より、本発明の方法は今までにない冷間延伸法であることがわかる。

次に実施例を挙げて本発明を例証する。



実施例 1

酢酸ビニル基含量 (VAc) : 5.5 モル%、メルトインデックス (MI) : 1.0、結晶融点 (mp) : 88°C、Vicat 軟化点 (Vsp) : 72°C、エチレン酢酸ビニル共重合体 (EVA) : a_1 : 60 重量部と熱可塑性エチレン- α オレフィン共重合エラストマー (α オレフィンがプロピレンで 15 モル%、エチリデン・ノルボルネン 2 wt % をランダム共重合した、MI : 0.45、密度 0.88 g/cm³、Vsp : 40°C 以下) : b_1 : 20 重量部、結晶性ポリプロピレン (メルトフローレート : MFR : 7.0、密度 : 0.89 g/cm³、エチレンを 4 wt % 共重合、Vsp : 143°C) : c_1 : 20 重量部を混合し混合組成 (Vicat 軟化点 67°C) ABC₁₁₁ 層用とし、LLDPE (MI : 2.0、密度 : 0.915 g/cm³、mp : 116, 120°C にピーク有り、Vsp : 98°C α -オレフィンとしてオクテン-1 が 3.5 モル% 共重合したもの) を表層用樹脂 S_1 とし、更に塩化ビニリデン系共重合体 (塩化ビニルを共重合したもので、DSC ピーク温

度 mp が 145°C のもの) : 100 重量部、VAc 40 wt% の EVA : 2 重量部、エポキシ化大豆油 : 1 重量部アセチルトリブチルシトレート : 0.5 重量部を混合した PVD 系組成物 (PVD₁) を PVD 層用レジンとして各々別々に 3 台の押出機で熱可塑化して 3 種 5 層ダイ内でこれ等を融合し平均の樹脂温度 : 190°C で押出した後、該ダイ先端部から 5 cm のところで約 8°C の冷水で急冷し折巾 : 120 mm、厚み : 650 μ の各々各層とも均一な厚み精度のチューブ状原反を作成した、その層構成はチューブの外側から順に、 $S_1 = 60 \mu$ / ABC₁₁₁ = 130 μ / PVD₁ = 100 μ / ABC₁₁₁ = 300 μ / $S_1 = 60 \mu$ となる原反を作成した。

これらの原反を 2 対の送りニップロールと、それよりも早い引取りニップロールの間に通し、この間で熱風により 47°C に加熱し、そのまま内部に空気を入れ連続的に膨張させ、径膨大率 3.1、ヨコ : 3.5 倍に安定性良く延伸して延伸終了域を 15°C の冷風の吹き出るエアーリングにて冷却し、

ロール式デフレーターで折り込んでニップロールで引取り、そのまま巻き取つて所定のフィルムを得た。

尚、この時延伸は、冷間高延伸をスムーズに行なうため、加熱部と延伸開始部を実質上隔離する事を目的とした整流用接触ガイドを用い原反及び又は延伸中のフィルム表面に同伴する流体及びその境膜を周方向に不連続的に接触除去しながら次に必要によつては更に延伸中のパブル部にも同様な接触ガイドを行ない、実質上独立した温調気室を作り伸長延伸する事によりフィルム上に段階的な温調気室をもうけゾーンコントロールする事により非常に安定に実施された。

得られたフィルムは前述原反の順に 5.5 μ / 12 μ / 9.2 μ / 27.8 μ / 5.5 μ で合計 60 μ のチューブ状フィルムであつた - Run 1。

次に同様な層構成で各々厚みを変えて表 1 のフィルムを得た - Run 2 ~ (但し、以後外側表層より第 1 層とする)。

表 1

Run No. 製品の 厚み構成	2	3	4	5	6
第 1 層 (μ)	3	5	6	6	—
第 2 層 (μ)	4	10	15	15	12
第 3 層 (μ)	6	8	10	15	10
第 4 層 (μ)	14	12	31	29	33
第 5 層 (μ)	3	5	8	15	5
合計の厚み (μ)	30	50	70	80	60

但し、Run 比 - 1 は比較例であり原反構成比が第 1 層から順に前記同様に表わすと 180 μ / 30 μ / 110 μ / 30 μ / 300 μ 合計 650 μ の原反を得て同様に延伸を試みた結果チューブ内部に空気を入れてブローアップする初期の段階でパンクしてしまい延伸が全くできず製品を得る事ができなかった。

これら得られたフィルムと比較例である、市販の 2 種類のフィルムの諸特性の値を第 2 表に示す。

表 2

Run No			1	2	3	4	5	6	比 ④	比 ⑤
特 性			単 位							
ヘイズ	10%収縮後	%	4.0	3.5	4.0	4.2	5.0	4.5	5.1	11.0
	50%収縮後	%	1.9	1.8	2.0	2.2	2.3	2.7	4.0	8.0
	ジグザグ白化現象 ^{※1}	~	◎	◎	◎	◎	◎	◎	x	x
熱的性質	70℃収縮率	%	2.6	2.7	2.9	2.5	2.3	3.0	3	1.0
	80℃収縮率	%	4.0	4.1	4.0	3.9	3.8	4.2	1.3	2.4
	収縮勾配	%/℃	1.1	1.0	1.1	1.2	1.1	1.2	2.8	2.2
	収縮応力	g/mm ²	19.0	18.0	21.5	20.0	18.0	17.8	8.5	12.0
	収縮応力ピークの位置	℃	6.8	7.2	6.9	6.7	6.8	6.6	9.5	8.5
引張特性	破断強度	Kg/mm ²	1.3	1.2	1.3	1.1	1.4	1.1	6.5	6.0
	破断伸度	%	26.0	25.0	26.5	23.0	24.5	25.0	24.0	23.0
-30℃落錐衝撃強度(60μ換算) ^{※2}		Kg·cm	6.7	7.5	7.0	7.5	8.5	7.0	2.5	2.7
酸素バリアー特性(23℃)		cc/m ² ·day·atm	2.5	4.0	3.7	2.4	1.5	2.0	4.8	4.3
シール部耐油性(95℃)		gr	21.5	19.0	21.0	22.0	25.0	20.0	3	2.0

※1 ジグザグ白化現象 ◎: 全く発生しない。

○: 高収縮率(50%以上)で一部発生。

△: 高収縮率(50%以上)で全面に発生する。

x: 中程度の収縮率(40%程度)で全面に発生する。

※2 エッジ付特殊ミサイルを使用した

(ミサイルの半球に半径2mmのミソを8本先端方向に向けて付けたもの)

測定は10mm×10mmのサンプルを所定温度の温水に5sec間浸漬した収縮のサンプルをカットしその断面を観察したもの。

Run 1のフィルムのを製造直後から25℃で1ヶ月エージングした時のバリアー性の安定性を調査した結果ほとんど変化が見られなく安定性が良い事が確認された。

但しここに、市販の比較例④のサンプルは16μ/10μ/34μで合計60μ; EVA/PVD/架橋EVAの層構成の生肉包装用バリアー・シュリンクバックである。架橋された層のポリ・キシレンに不溶ゲルは50wt%であつた。又EVAのVAcは9.5wt%であつた。

市販の比較例⑤のサンプルは

15μ/1μ/8μ/1μ/35μで合計60μ:
EVA/高VAc/EVA/PVD/高VAc/EVA/アイオノマー樹脂の層構成よりなる生肉包装用バリアー・シュリンクバックである。

以上得られたフィルムはいずれも光学特性、低湿収縮性、諸強度とも優れた特性を示すフィルムであり、実用包装テストとして10Kgの生肉を真空包装したRun 1、比④、比⑤のフィルムをそれ

ぞれの条件で温水中に5sec間浸漬して収縮包装した。Run 1のフィルムで包装したものは75~80℃の温水でシワもとれタイトに仕上がりが比④は93~95℃の狭い範囲で仕上がるが、部分的に白化現象が発生している、又比⑤は85~90℃で比較的タイトに仕上がるが、やはり部分的に多く収縮した部分は白化現象が発生した包装物の見ればRun 1のものが最も良く、次に比④、次に比⑤の順であつた。又0℃にこれらの物を冷却して1mの高さより落下させるとRun 1のものは10回落下しても破袋はしなかつたが、比④は1回で比⑤は3回で破袋してしまつた。又0~5℃で1ヶ月保存させた後、観察して見るとRun 1のものが一番肉汁(ドリップ)の発生が少なく見ばえ、品質とも優れていた。これは低温で収縮できしかも表面にシワなど残さないための効果と思われる、又開封したときの色のもどりは最も優れていた。

又市販のハムを半分に切り約1.3Kgのブロックとして各フィルムでタイトに真空包装して(余裕寸法約15%)98℃の豚油を浮かべた温水の中

に浸すと比④のものは約3 secで表層部がハクリして、即シール部もハカイして破れてしまい、比⑤のものは約10 secで表層部がとけてハクリしてしまいシール部は破れてしまつたが、本発明のRun No 1のフィルムでは5分間たつても上記のような現象は発生しなく耐油性、収縮性ともすぐれている事を証明した。又、各フィルムを10mm×10mmのサイズに切り取り、60℃のラード中に浸しておくと、比④、⑤のフィルムはそれぞれ30分、40分後に切口よりラードが浸透し層間剝離現象を発生したがRun No 1～6のフィルムは発生しなかつた。これは切口にある耐油性の不足する層、及び層間接着の不足する層より油が浸透し、剝離現象を発生させたものである。

実施例2

実施例1と同様な方法で、必要により4種5層ダイを用いてそれぞれ所定の原反を作成し表3のような層構成のフィルムを得た。延伸温度はRun 7～11でそれぞれ55, 59, 60, 56, 62℃で；比2～比6はそれぞれ58, 61, 60, 67, 42

℃で行なつた、但し、比2～5は表中に原反の厚みを()内に表示する。

表 3

Run No 厚み構成	7	8	9	10	11	比 2	比 3	比 4	比 5	比 6
第 1 層 (μ)	S ₂ 6	S ₃ 5	S ₄ 4	S ₁₀ 6	S ₉ 5	S ₅ (60)	S ₆ (60)	S ₇ (60)	S ₈ (55)	S ₉ 6
第 2 層 (μ)	ABC ₁₁₂ +C ₁ 10	ABC ₁₁₁ -1 13	ABC ₁₁₂ 13	ABC ₂₁₁ 10	ABC ₁₁₂ +C ₁ 15	ABC ₁₁₁ (150)	ABC ₁₁₁ (100)	ABC ₂₁₁ (120)	ABC ₁₁₂ +C ₂ (150)	ABC ₁₁₂ 15
第 3 層 (μ)	PVD ₁ 9	PVD ₂ 10	PVD ₂ 10	PVD ₂ 11	PVD ₂ 9	PVD ₂ (65)	PVD ₂ (70)	PVD ₂ (60)	PVD ₂ (60)	PVD ₂ 10
第 4 層 (μ)	ABC ₁₁₂ +C ₁ 29	ABC ₂₁₁ +S ₂ 28	ABC ₁₁₂ 30	ABC ₂₁₁ 27	ABC ₁₁₂ +C ₁ 22	ABC ₁₁₁ (265)	ABC ₁₁₁ (350)	ABC ₂₁₁ (300)	ABC ₁₁₂ +C ₂ (250)	ABC ₁₁₂ 23
第 5 層 (μ)	S ₂ 6	S ₃ 6	S ₄ 4	S ₁₀ 10	S ₁ 8	S ₅ (60)	S ₆ (70)	S ₇ (60)	S ₈ (65) [*]	S ₉ 6
合計の厚み (μ)	60	62	61	64	59	(600)	(650)	(600)	(580)	60

樹脂の種類

- S₂ - リニア - 低密度ポリエチレン (MI : 1.0, 密度 : 0.917 g/cm³, mp : 118°C, Vsp : 102°C)
- S₃ - リニア - 低密度ポリエチレン (MI : 5.5, 密度 : 0.920 g/cm³, mp : 118, 122°C にピークを有する Vsp 99°C)
- S₄ - リニア - 低密度ポリエチレン (MI : 2.0, 密度 : 0.924 g/cm³, mp : 121°C, Vsp : 112°C)
- S₅ - リニア - 低密度ポリエチレン (MI : 2.5, 密度 : 0.919 g/cm³, mp : 121°C, Vsp : 95°C)
- S₆ - リニア - 低密度ポリエチレン (MI : 6, 密度 : 0.935 g/cm³, mp : 124°C, Vsp : 118°C)
- S₇ - 高圧法・低密度ポリエチレン (リニアと呼ばれていない従来の LDPE) (MI : 2.0, 密度 : 0.919 g/cm³, mp : 105°C)
- S₈ - 中, 低圧法・高密度ポリエチレン (通常

110°C) : C₂ : 40 wt % の混合物で、Vsp は 84°C

- ABC₁₁₂ + C₁ - EVA : a₁ : 45 wt %, エチレン - α オレフィンエラストマー : b₁ : 20 wt %, 結晶性ポリブテン-1 : C₂ : 15 wt % と IPP : C₁ : 20 wt % の混合物で Vsp は 83°C
- S₉ - EVA : a₂ (前述)
- PVD₂ - 塩化ビニリデン系共重合体 (塩化ビニルを共重合したもので DSC ピーク温度が 142°C のもの) の 100 重量部当り 1 重量部のエポキシ化大豆油にアセチルトリブチルシトレート : 1 重量部, VAe : 40 重量% の EVA : 2 重量% を加えた組成物
- S₁₀ - S₁ : 70 wt % に a₂ 30 wt % 混合した混合物

得られたフィルムの特性を表 4 に示す。

Run No 7 ~ 11 とともに安定に冷間延伸が達成できたが、比 2 のものは延伸初期のバブルアップ時に

の HDPE)

(MI : 1.0, 密度 : 0.950 g/cm³, mp : 132°C)

- ABC₂₁₁ - EVA (VAe : 4.1 モル %, MI : 1.0, mp : 95°C, Vicat : 78°C) : a₂ : 65 wt %, エチレン - α オレフィンエラストマー : b₁ (前述) : 20 wt %, IPP : C₁ : 15 wt % で混合物の Vsp は 64°C
- ABC₁₁₁₋₁ - EVA : a₁ : 55 wt %, エチレン - α オレフィンエラストマー : b₁ : 15 wt %, IPP : C₁ : 30 wt % で混合物の Vsp は 70°C
- ABC₂₁₁ + S₂ - 上記の ABC₂₁₁ : 70 wt % と下記の S₂ : 30 wt % の混合物で Vsp は 70°C
- ABC₁₁₂ - EVA : a₁ : 45 wt %, エチレン - α オレフィンエラストマー : b₁ : 15 wt %, 結晶性ポリブテン-1 : (MI : 2.0, 密度 0.910 g/cm³, Vsp : 105°C, エチレン 5 モル % でモデファイしたもの、mp

バンクしやすく安定に延伸を達成する事ができなかった。延伸温度を 40°C と低くしても、又 95°C と高くしてもタテにスジが発生しやすく充分延伸する事ができなかった。

比 3 のものも比 2 と同様な傾向にありもつと伸びにくく、バンクしやすいものであった。

比 4 のものは不安定ながらも延伸寸前までバブルアップできそうになるが、やはりスジ状の厚みムラを残しバンクしてしまう傾向にあった。この傾向は温度を上記同様に up してゆくと更に全体が白化して不透明になり、バンクもしやすく充分延伸する事ができなかった。

比 5 のものはバブル内に空気を入れようとする、即バンクしてしまい、30 ~ 95°C の間では延伸する事が全くできなかった。

比 6 のものは安定に充分低温の 42°C で延伸を連続的に続行する事ができた。

表 4

Run No.			7	8	9	10	11	比 6
特 性	単 位							
ヘ	10% 収縮後	%	5.0	5.8	7.5	9.0	4.5	3.0
イ	50% 収縮後	%	3.0	3.3	3.5	3.8	2.8	2.4
ズ	ジグザグ白化現象	~	◎	◎	◎	◎	◎	◎
熱 的 性 質	70℃ 収縮率	%	2.5	2.3	2.3	2.7	2.5	3.0
	80℃ 収縮率	%	4.0	3.9	3.7	4.2	4.0	4.4
	収縮 勾 配	%/℃	1.0	1.0	1.0	1.1	1.0	1.1
	収縮 応 力	g/mm ²	19.5	20.0	21.0	19.2	22.0	19.0
	収縮応力のピークの位置	%	7.0	7.3	7.5	7.2	7.1	7.0
引 張 特 性	破 断 強 度	Kg/mm ²	1.3	1.2	1.1	1.1	1.2	1.0
	破 断 伸 度	%	25.0	26.0	23.0	21.0	24.0	24.5
-30℃ 落錐衝撃強度(60μ換算) ^{※1}		Kg·cm	7.4	7.0	7.2	6.9	8.0	6.5
酸素バリアー特性(23℃)		cc/m ² ·day·atm	2.5	2.9	3.0	2.8	3.3	3.0
シール部耐油性(95℃)		gr	21.0	22.0	19.0	25.0	23.0	1.5

※1 表2と同様な方法で測定

実施例3

実施例1と同様な方法及び層組合せで、塩化ビニリデン系共重合体層の共重合体をDSCピークのmp値で141, 149, 154各温度℃順次Run No 12, 13, 14のもの、又135℃, 160℃のもの比Run No 7, 8として、他は同じ条件で延伸を行なった、その時141, 149, 154℃のものはうまく安定に延伸できたが、135℃のものは伸びが止まらず不安定で延伸時パンクしやすい傾向にあった。又、160℃のものは充分伸び切つて延伸でき難く、もろくパンクしやすい傾向にあった、しかし比Run 8の部分的なサンプルを同時に評価して見ると、Run No 12, 13, 14は、光学特性はRun No 1と大差はないが、比Run No 8のものは、低度の収縮率でも著しいジグザグ白化現象が発生するものであった。熱収縮特性も他のものは良いが比Run No 8のものは収縮不足で70℃~10%, 80℃~15%であり同応力は60 g/mm²と低く、破断強度も4.3 Kg/mm²で-30℃の前述のエッジ付ミサイルでの落

錐強度は40 Kg·cmと低いレベルのものであった。一方、他のものは優れた値を示した、これはPVD層に起因していると思われる。

又、酸素バリアー性能はRun 12, 13, 14、比Run 8と順に示すと4.3, 1.9, 1.2, 8 cc/m²·day·atmであった。

実施例4

実施例1と同様な方法、層構成でmp 150℃のピークを有する塩化ビニリデン/塩化ビニル共重合体を使用し他にPVD層の添加剤を変化させて延伸し、フィルムを得た。但し比Run 11の場合は第1, 3層がVAc 28%のEVAよりなる3層のフィルム、比Run 12の場合は同様にVAc 18 wt%のEVAを使用したいずれも3層のフィルムとした厚み比はそれぞれ20 μ/10 μ/30 μとした。

表 5

Run No	15	16	17	18	19	20	比 9	比 10	比 11	比 12
添加剤										
高分子可塑性剤EVA (VAc 40%)	4	2	2	2	0	2	0	0	0	0
アセチルトリブチルジシレート	0	0	1	0	1	1	0	9	0	0
ジブチルセバケート	0	0	0	1	0	1	8	0	8	8
安定剤エポキシ化大豆油	1	1	0.5	0.5	0.5	0.5	0	0	0	0
液状添剤合計量	1	1	1.5	1.5	1.5	2.5	8	9	8	8

(単位はPVD共重合体100重量部に対する重量部)

は著しかつた、又、収縮時比Run 11, 12のものは軟化しベトベトとなり実用になり難きものであつた。

又、比11, 12のものの収縮応力は: 40, 50 g/mm²でありシール部の耐油テストでは58rの荷重でも瞬時にハクリしてしまう状態であつた。比較例1

実施例と同様な方法で原反を得、次の表6のとき組成及び層構成のフィルムを得るように原反の層構成を調整し延伸を行なつた。

表 6

Run No	比 13	比 14	比 15	比 16
厚み構成				
第 1 層 (μ)	ABC ¹¹¹ ₁₄	S ₁ ₃	S ₂ ₅	S ₁ ₂₄
第 2 層 (μ)	a ₃ ₃	ABC ¹¹¹ ₅	a ₃ ₃₀	a ₃ ₃
第 3 層 (μ)	PVD ₂ ₁₀	PVD ₂ ₄₀	PVD ₂ ₁₀	PVD ₂ ₁₀
第 4 層 (μ)	a ₃ ₃	ABC ¹¹¹ ₉	a ₃ ₅	a ₃ ₃
第 5 層 (μ)	ABC ¹¹¹ ₃₀	S ₁ ₃	S ₂ ₁₀	S ₁ ₂₀
合計の厚み (μ)	60	60	60	60

Run No 15 ~ 20のものは実施例1のRun 1に比し特別に劣つた現象は見られず特性値も大差なく良いレベルのものであつた。以上に比し比Run 9, 10はパンクはしやすかつたが延伸は比較的スムーズに行なえた、比11, 比12のものは原反が特にブロッキングしやすく不安定で良好な延伸を行なえなかつた、比9, 10のものはPVD層の隣層が耐油性のある特殊混合組成を使用しているため延伸後しばらくたつと層間がハクリしやすい傾向にあつた。又比11, 12のものはベトベトしてフィルムがブロッキングしやすく膜もないフィルムであつた。経時によるバリアー性の変化を調べるとRun 15 ~ 20のものは15日間室温に経時してもほとんど変化しなく約23 cc/m²・day・atm (23℃)であつたが比9, 10は直後が150 ccであつたのが120 ccとなり、比11, 12では直後が145 ccであつたのが90 cc, 95 ccとなりいずれも悪いレベルであつた。経時後収縮させると比Run 9, 10, 11, 12ともジグザグ白化が発生し特に11, 12のもの

但し、a₃ - EVA (VAc: 10.3モル%, MI: 4)

比13のフィルムは収縮時にジグザグ白化現象が発生し、比14のフィルムは延伸時の加工安定性が悪く、パンクしやすくPVD層が厚すぎるため延伸中に発生する結晶化熱の除去が難かしい、又、少片のサンプルの物性を測定すると低温収縮性が低下していて、シール性、耐寒性とも低下してしまい結果となつた。

比15のフィルムは延伸が難しく、40 ~ 70℃では空気をバブル内に入れてバブル・アップしようとする、即パンクしてしまい全く延伸する事ができなかつた。又、同延伸温度を上昇して行くと少しづつふくらむようになり、80℃ではブローアップ比2ぐらいでまだすじが残つた状態でようやく連続する事ができ、85℃ではブローアップ比3.5でやや不安定でゆれるも延伸を続ける事ができ、91℃でようやく安定に延伸を続けることができた。このフィルムは白つぽく光学特性の悪い(ヘイズ値25%)、しかも低温収縮性

が70, 80℃でそれぞれ5, 12%であり90℃では32%, 95℃では41%と高温でようやく収縮するタイプのものであり、収縮応力も90g/mm²と低いものであつた。又、PVDC層のジグザグ状白化現象は30%以上収縮させた時に発生する傾向があつた。耐油性は95℃で60hrであつた。又、延伸の温度を95, 100℃と上げてゆく程、光学特性の悪化、低温収縮性の低下がはげしくなる傾向にあつた。又、バブルも安定性が悪化する方向にあつた。又、これ以上温度を上昇すると極部的に薄く白く伸びた不均一な厚みのフィルムしか得られなかつた。

比1.6のものは各温度でもパンクして延伸する事ができなかつた。

4. 図面の簡単な説明

第1図は、本発明のフィルムと市販フィルム(a), (b)との収縮率の温度依存を図示したもので、

図中1-1は本発明のフィルム(Run No. 1のもの)

1-2は前述の市販フィルム(a)

1-3は前述の市販フィルム(b)である。

第2図は、本発明のフィルムと比較例サンプル及び市販フィルム(a), (b)とのダートインパクト強度(前述のミゾ付エッジのものを採用)を測定温度の依存で図示したもので、

図中2-1は本発明のフィルム(Run No. 1のもの)

2-2は比 Run No. 6

2-3は前述の市販フィルム(a)

2-4は前述の市販フィルム(b)である。

第3図は、本発明のフィルムと比較例のサンプル及び市販のフィルム(a), (b)の高温耐油性を図示したもので、

図中3-1は本発明のフィルム(Run No. 1のもの)

3-2は比 Run No. 6

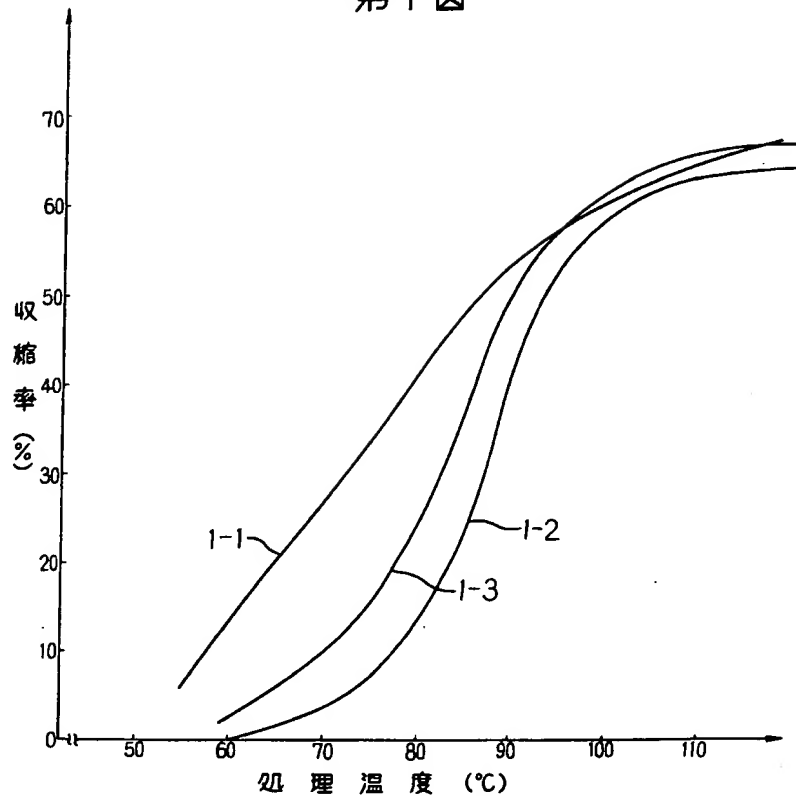
3-3は前述の市販フィルム(a)

3-4は前述の市販フィルム(b)である。

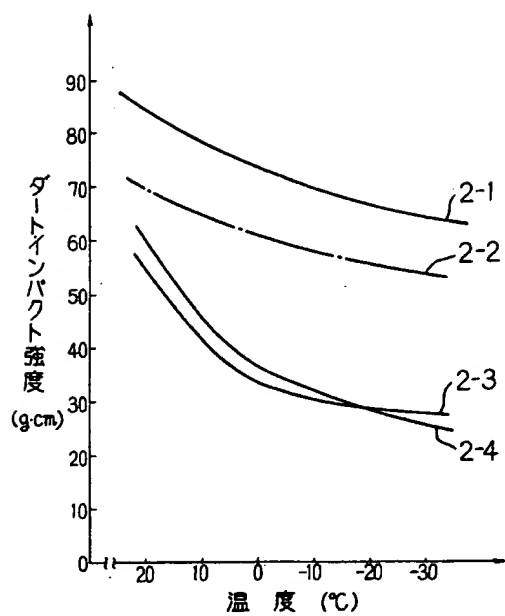
出願人 旭ダウ株式会社

代理人 豊田 善雄

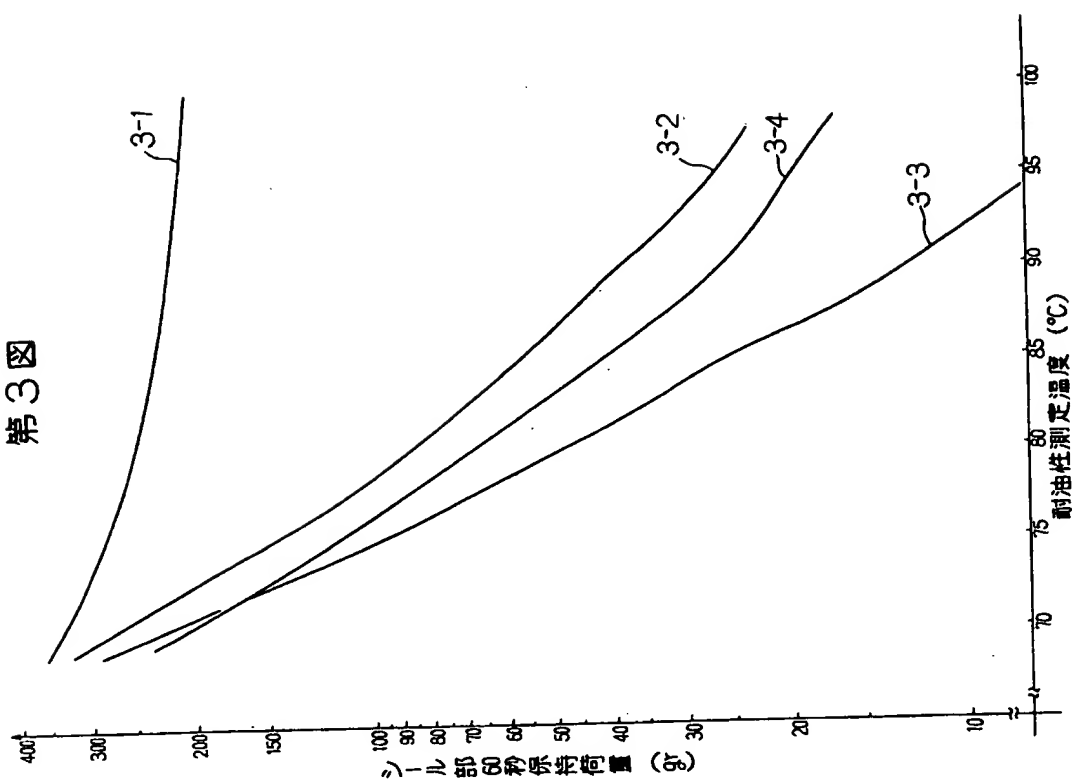
第1図



第2図



第3図



手 続 補 正 書

昭和57年2月4日

特許庁長官 島 田 春 樹 殿

1. 事件の表示

特願昭56-200861号

2. 発明の名称

低温熱収縮性多層バリアーフィルム
及びその製造方法

3. 補正をする者

事件との関係・特許出願人
東京都千代田区有楽町1丁目1番2号
(046) 旭ダウ株式会社
代表者 角 田 吉 雄

4. 代 理 人

東京都千代田区有楽町1丁目4番1号
三信ビル 204号室 電話 501-2138
豊田内外特許事務所
(5941) 弁理士 豊 田 善 雄

5. 補正の対象

明細書の「発明の詳細な説明」の欄

6. 補正の内容

- 1) 明細書第13頁9行目の「度ポリエチレン、」を「度ポリエチレン層」と訂正する。
- 2) 同 第13頁10行目の「マー樹脂の単体を」を「マー樹脂の単体層を」と訂正する。
- 3) 同 第17頁1行目の「常0.2～1.0で、好ましくは」を「常0.2～1.0で好ましくは」と訂正する。
- 4) 同 第18頁19行目の「75～95モル%である。」を「75～85モル%である。」と訂正する。
- 5) 同 第67頁1行目の
「(VAc:10.3モル%, MI:4)」を
「(VAc:10.3モル%, MI:4,
mp:73℃, Vsp:43℃)」と訂正する。

